

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-52450

⑮ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987) 3月 7日

G 01 N 27/46

A-7363-2G

27/58

B-7363-2G

// H 01 C 7/00

8525-5E 審査請求 未請求 発明の数 2 (全14頁)

⑭ 発明の名称 電気化学的素子及びその製造方法

⑰ 特 願 昭60-192568

⑱ 出 願 昭60(1985) 8月30日

⑲ 発 明 者 間 瀬 俊 三 愛知県海部郡飛島村大字飛島新田字元起之郷435番地  
⑲ 発 明 者 副 島 繁 雄 名古屋市名東区猪高町猪子石地アミ25-70  
⑲ 出 願 人 日本碍子株式会社 名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
⑲ 代 理 人 弁理士 中島 三千雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

電気化学的素子及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 板状の固体電解質と、

該固体電解質に接して設けられた、第一の電極及び第二の電極からなる対を含む少なくとも一対の電極と、

該第一の電極が実質的に露呈せしめられる、被測定ガス存在空間に連通する予め定められた拡散抵抗を有する細隙な平坦空間と、

該平坦空間内に位置して、該平坦空間の平坦面に垂直な方向の相対向する二つの平坦空間規定面を橋絡し、実質的に該平坦空間の厚みを規定しているセラミック支持部材とを、

含むことを特徴とする電気化学的素子。

(2) 前記第一の電極が、前記平坦空間の入口から所定の距離：L 控えられた位置に配置せしめられており、且つ前記セラミック支持部材が少なくとも該距離：L 内に設けられている特許請求

の範囲第1項記載の電気化学的素子。

(3) 前記平坦空間規定面の一方が、前記固体電解質の前記第一の電極が設けられた側の面によって構成されている特許請求の範囲第1項又は第2項記載の電気化学的素子。

(4) 前記平坦空間規定面の他方が、他の固体電解質の一つの面によって構成されている特許請求の範囲第3項記載の電気化学的素子。

(5) 前記平坦空間規定面の一方が、前記固体電解質上に設けられた第一の電極を覆うように形成された電極保護層の外表面によって構成されている特許請求の範囲第1項又は第2項記載の電気化学素子。

(6) 前記平坦空間規定面の他方が、前記電極保護層と同様な材質からなる層の外表面にて構成されている特許請求の範囲第5項記載の電気化学的素子。

(7) 前記二つの平坦空間規定面が実質的に同一の材料にて構成されており、且つ前記セラミック支持部材が該平坦空間規定面構成材料と同一の

材料にて構成されている特許請求の範囲第1項記載の電気化学的素子。

(8) 前記セラミック支持部材が、前記平坦空間内で、少なくともその入口側に近接した部位に互いに独立して複数配設せしめられている特許請求の範囲第1項乃至第7項の何れかに記載の電気化学的素子。

(9) 前記セラミック支持部材が、前記平坦空間の厚みと略同一の粒子径を有するセラミック粒子である特許請求の範囲第1項乃至第8項の何れかに記載の電気化学的素子。

(10) 前記平坦空間が、前記板状の固体電解質と前記少なくとも一対の電極とから構成される第一の電気化学的セルと、他の板状の固体電解質とその上に設けられた少なくとも一対の電極とから構成される第二の電気化学的セルとの間に形成されている特許請求の範囲第1項乃至第9項の何れかに記載の電気化学的素子。

(11) 板状の固体電解質と、

該固体電解質に接して設けられた、第一の電

化学的素子の製造方法、

(12) 前記二つの平坦空間規定面がそれを構成する

実質的に同一のセラミック材料の焼成によって形成され、且つ前記セラミック支持部材が、該セラミック材料の焼結温度に比べてより低温で前記二つの平坦空間規定面を橋絡せしめている特許請求の範囲第1項記載の電気化学的素子の製造方法。

(13) 前記セラミック支持部材が、前記平坦空間の厚みと略同一の粒子径を有するセラミック粒子である特許請求の範囲第1項又は第12項記載の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、電気化学的素子及びその製造方法に係り、特に固体電解質を用いてガス濃度を検出する電気化学的素子を製造するに際して、得られる電気化学的素子間における品質のばらつきを効果的に改善せしめ得る素子構造、並びにそのような特性を有する電気化学的素子を有利に製造するこ

極及び第二の電極からなる対を含む少なくとも一対の電極と、

該第一の電極が実質的に露呈せしめられる、被測定ガス存在空間に連通する予め定められた拡散抵抗を有する細隙な平坦空間と、

該平坦空間内に位置して、該平坦空間の平坦面に垂直な方向の相対向する二つの平坦空間規定面を橋絡し、実質的に該平坦空間の厚みを規定しているセラミック支持部材とを

含む電気化学的素子を製造するに際して、

焼成によって消失する充填材と、所定のセラミック粒子とを用いて調製した混合物よりなる所定厚みの層を前記平坦空間形成部位の少なくとも一部に配置せしめた後、焼成を行なうことにより、該層中の充填材を消失せしめて、該平坦空間の少なくとも一部を形成すると共に、前記セラミック粒子にて構成された、実質的に該平坦空間の入口からその奥部に至るまでの該平坦空間の厚みを規定する前記セラミック支持部材を形成するようにしたことを特徴とする電気

とできる方法に関するものである。

(従来技術)

従来より、固体電解質を用いた電気化学的素子にて構成される装置、例えば自動車用内燃機関の排気ガス中の酸素濃度若しくは未燃焼ガス濃度を検出する空燃比センサとして、酸素イオン伝導性の固体電解質であるジルコニア磁器と一対の多孔質電極とを用いて、電気化学的セルを構成し、該一対の電極間に流される電流による電極反応にて電気化学的ポンピングを行なう一方、該一対の多孔質電極の一方を、所定のガス拡散抵抗を有する細隙な空間或いは多孔質セラミック層等の適当な拡散律速手段を介して、外部の被測定ガス存在空間に連通（露呈）せしめ、外部の酸素濃度若しくは未燃焼ガス濃度に対応したポンピング電流を出力するセンサが知られている。また、このような空燃比センサと同様な、電気化学的ポンピング作用とガス拡散律速の原理を利用した、水、水素、二酸化炭素等の検出器（電気化学的装置）も知られている。

ところで、このような電気化学的素子の具体化に際しては、例えば米国特許第4450065号明細書に、その一例が示されているように、ジルコニア磁器等の板状の固体電解質の上に設けられた電極に接触する被測定ガス側の雰囲気を制御するために、外部の被測定ガス存在空間に連通する予め定められた拡散抵抗を有する平坦な内部空所（平坦空間）を電気化学的素子内に設け、そしてこの内部空所内に前記電極を露呈せしめることにより、かかる被測定ガス存在空間から導かれる被測定ガスの該電極への拡散量を、かかる内部空所の拡散抵抗によって制限し該電極と対をなす他の電極とにより電気化学物ポンピングを行い、更に該電極若しくは該電極と同様に該内部空所に露呈せしめた他の電極と、固体電解質を介して接続された更に他の電極とにより、電気化学的センシングを行ない、もって該電気化学的ポンピングの際流れる電流値により被測定ガスの濃度を検知する等の構成をした電気化学的素子が採用されている。

そして、このような構造の電気化学的素子にお

の部材、例えば固体電解質或いは電極保護層等が該内部空所の入口部で、素子を構成する各部材の焼成収縮特性の違いのため反りやだれ等の変形を惹起することにより、素子個々に大きくばらつくことにあるからである。

ところで、このような拡散抵抗の下に、外部の被測定ガス存在空間に連通する内部空所としての平坦空間を有する電気化学的素子を工業的に生産する上において、それら素子間の拡散抵抗のばらつきを小さくすることは、その品質を保証するためにも重要なことであるが、これまで、そのような平坦空間の拡散抵抗の変化を阻止すべく、該平坦空間の厚さを一定と為そうとする試みは、何等為されていないのが実情である。

#### （解決手段）

ここにおいて、本発明は、上記の如き課題を解決するために為されたものであって、その特徴とするところは、（a）板状の固体電解質と、（b）該固体電解質に接して設けられた、第一の電極及び第二の電極からなる対を含む少なくとも一対の

いては、外部の被測定ガス存在空間に連通せしめられる内部空所の拡散抵抗は、一般に該内部空所の構造乃至は形状、特にその空間間隙（厚み）によって定まることとなるが、従来にあってはかかる内部空所は一般にその入口部から奥部に至るまで略一定の空間間隙（厚み）として形成されるような試みが為されている。

#### （解決課題）

しかしながら、本発明者等が検討したところによると、上記の如き電気化学的素子の、外部の被測定ガス存在空間へ連通する平坦な内部空所（平坦空間）の拡散抵抗は、かかる電気化学的素子を複数製造した場合において、それら素子間でかなり大きくばらつき、このため一定の拡散抵抗を有する、換言すれば品質の一定な電気化学的素子を製造することが困難であることが明らかとなったのである。また、拡散抵抗を所定の大きさにすることが困難であったのである。これは、外部の被測定ガス存在空間へ連通する内部空所の形状が、素子焼成時において、該内部空所を形成する両側

電極と、（c）該第一の電極が実質的に露呈せしめられる、被測定ガス存在空間に連通する予め定められた拡散抵抗を有する細隙な平坦空間と、（d）該平坦空間内に位置して、該平坦空間の平坦面に垂直な方向の相対向する二つの平坦空間規定面を橋絡し、実質的に該平坦空間の厚みを規定しているセラミック支持部材とを含むように、電気化学的素子を構成したのである。

なお、かかる本発明に従う電気化学的素子の好ましい実施形態に従えば、前記第一の電極は、前記平坦空間の入口から所定の距離：L控えられた位置に配置せしめられており、且つ前記セラミック支持部材が少なくとも該距離：L内に設けられることとなる。

また、本発明に従う電気化学的素子においては、前記平坦空間規定面の一方が、前記固体電解質の前記第一の電極が設けられた面によって構成されるか、或いはかかる第一の電極を覆うように形成された電極保護層の外表面によって構成されている一方、平坦空間規定面の他方が、他の固体電解

質の一つの面によって構成されるか、或いは電極保護層と同様な材質からなる層の外表面にて構成されることとなる。特に、このような二つの平坦空間規定面は、実質的に同一の材料にて構成されていることが望ましく、そして前記セラミック支持部材が該平坦空間規定面構成材料と同一の材料にて構成されていることが望ましい。

さらに、本発明の好ましい具体的態様においては、前記セラミック支持部材は、前記平坦空間内に少なくともその入口側に近接した部位に互いに独立して複数配設せしめられており、またかかるセラミック支持部材は、前記平坦空間の厚みと略同一の粒子径を有するセラミックス粒子であることが望ましい。

なお、本発明において、電気化学的素子内に形成される、内部空間としての予め定められた拡散抵抗を有する細隙な平坦空間は、その入口部が直接に外部の被測定ガス存在空間に連通せしめられたり、或いは所定の大きさの連通孔を介して外部の被測定ガス存在空間に連通せしめられるような

構造として形成されることとなるが、そのような平坦空間は、電気化学的素子が板状の固体電解質とそれに接して設けられた少なくとも一対の電極とから構成される電気化学的セルの二つを含んで構成される場合において、それら積層せしめられる電気化学的セルの間に、有利に形成されることとなる。

また、本発明は、上記の如き構造の電気化学的素子を次のようにして製造することをも、その特徴とするものである。

すなわち、本発明に従う電気化学的素子の製造方法は、(a)板状の固体電解質と、(b)該固体電解質に接して設けられた、第一の電極及び第二の電極からなる対を含む少なくとも一対の電極と、(c)該第一の電極が実質的に露呈せしめられる、被測定ガス存在空間に連通する予め定められた拡散抵抗を有する細隙な平坦空間と、(d)該平坦空間内に位置して、該平坦空間の平坦面に垂直な方向の相対向する二つの平坦空間規定面を橋絡し、実質的に該平坦空間の厚みを規定してい

るセラミック支持部材とを含む電気化学的素子を製造するに際して、(e)焼成によって消失する充填材と、所定のセラミック粒子とを用いて調製した混合物よりなる所定厚みの層を前記平坦空間形成部位の少なくとも一部にスクリーン印刷等の方法により所定の厚さに付着せしめた後、焼成を行なうことにより、該ペースト中の充填材を消失せしめて、該平坦空間の少なくとも一部を形成すると共に、前記セラミック粒子にて構成された、実質的に該平坦空間の入口からその奥部に至るまでの該平坦空間の厚みを規定する前記セラミック支持部材を形成するようにしたことを特徴とするものである。

なお、かかる本発明に従う電気化学的素子の製造方法の好ましい実施態様によれば、前記二つの平坦空間規定面はそれを構成する実質的に同一のセラミック材料の焼成によって形成され、かつ前記セラミック支持部材が、該セラミック材料の焼結温度に比べて、より低温で前記二つの平坦空間規定面を橋絡せしめるようにされることとなる。

#### (作用・効果)

このように、本発明にあつては、電気化学的素子内に形成される、所定の拡散抵抗を有する細隙な平坦空間の厚みが、かかる平坦空間内に位置して、相対向する二つの平坦空間規定面を橋絡するセラミック支持部材にて、規定せしめられることとなることから、かかる平坦空間の変形が効果的に防止され得て、その拡散抵抗を所定の値に制御することができることとなり、以て素子間における拡散抵抗のばらつきを著しく少なく為し得たのである。

要するに、本発明に従えば、製造される電気化学的素子の内部の平坦空間の拡散抵抗の変化を効果的に抑制し得るところから、工業的に大量生産される多数の電気化学的素子を、それらの性能をばらつきを少なくして、更に拡散抵抗を所定の大きさにできるところから常に一定の品質で得ることが可能となるのである。

#### (実施例)

以下、本発明に従う電気化学的素子の構成を更

に明らかにするために、その具体例を図面に基いて詳細に説明することとする。

まず、第1図～第4図は、自動車エンジンの燃焼制御に用いられる酸素センサに好適に適用される本発明に従う電気化学的素子の基本的な構造の一例を示すものであって、2は、イットリア添加ジルコニア磁器等の固体電解質からなる基板であり、その両面に一對の電極、すなわち二つの電極部分4a、4aに分割されてなる第一の電極4と、第二の電極6とが一体的に設けられて、それら固体電解質基板2および一對の電極4、6にて電気化学的セルが構成されている。また、この電気化学的セルの第二の電極6が設けられた側には、アルミナ等からなる多孔質セラミック層8が設けられて、被測定ガスに接触せしめられる第二の電極6がかかる被測定ガスから保護されるようになっている。そして、かかる電気化学的セルの他方の側、すなわち第一の電極4が設けられた側には、幅方向の両側にそれぞれ先端部に延びる切欠部10、10を有するスペーサ部材12および平板状

の蓋部材14がそれぞれ積層せしめられ、該スペーサ部材12の切欠部10、10が上下方向から電気化学的セルの固体電解質基板2と蓋部材14にて挟まれることによって、それらの間に、所定の拡散抵抗を有する、内部空所としての細隙な平坦空間16、16が形成されるようになっている。

すなわち、かかる二つの平坦空間16、16は、スペーサ部材12の中央突部18によって、電気化学的素子の先端部において、幅方向に対称的に位置せしめられ、それぞれ素子先端面および側面に開口し、それらの開口部を通じて外部の被測定ガス存在空間に連通せしめられているのである。従って、被測定ガスは、それぞれの平坦空間16の開口部から所定の拡散抵抗の下に導き入れられ、そして該平坦空間16の開口部からそれぞれ所定距離： $l_1$ 、 $l_2$ 控えられて、その奥部に露呈せしめられた第一の電極4の各電極部分4a、4aに接触せしめられるようになっている。

なお、かかる電気化学的素子の蓋部材14の外側には更にヒータ層20が積層されており、この

ヒータ層20による加熱によって、被測定ガスの温度が低い場合にあっては、電気化学的セルを有利に作動せしめ得るようになっている。このヒータ層20は、ヒータエレメント22を絶縁層24及びセラミック層25にて両側から挟んで構成されている。また、かかる電気化学的素子を構成するスペーサ部材12および蓋部材14は、それぞれ基板2と同材質のジルコニア等の固体電解質から構成されていることが望ましく、これによって基板2との積層構造体をより一体的な構造となすことができるものであるが、また他の適当なセラミックス材料からなるものであっても、何等差支えない。

そして、かかる電気化学的素子の内部空所としての平坦空間16は、基板2の第一の電極4（具体的には電極部分4a）の設けられた側の面26と、これに対向する蓋部材14の面28とによって規定されることとなるが、それら相対向する二つの平坦空間規定面26、28は、第1図、第2図(a)、第3図(a)および第4図に示される

ように、平坦空間16の開口部付近に位置する部位において、所定距離隔てられた複数のセラミック部材30によって橋絡せしめられ、それによって実質的に平坦空間16の厚みが規定されているのである。換言すれば、基板2と蓋部材14の相対向する平坦空間規定面26、28を橋絡するセラミック部材30の厚さによって平坦空間16の厚み、特に該平坦空間16の開口部付近の厚みが制御せしめられて、目的とする平坦空間16の厚み、すなわち目的とする所定の拡散抵抗を有する細隙な平坦空間として構成されているのである。そして、外部の被測定ガスは、平坦空間16の開口部から導き入れられ、前記セラミック部材30の間の間隔を通過して奥部に配置された第一の電極に接触せしめられることとなる。

これに対して、従来のように、平坦空間16を規定する面26、28がセラミック部材30にて橋絡されない場合にあっては、第2図(b)および第3図(b)に示されるように、該平坦空間16を形成する基板2や蓋部材14の焼成による変

形によって、かかる平坦空間16の開口部が大きく口を開けたり、或いはそれとは逆に、かかる開口部が狭くなる等の変形が惹起されて、平坦空間16の厚みを所定の値に保持することが極めて難しく、それ故そのような変形によって、平坦空間16の拡散抵抗も種々変化して、素子間におけるばらつきが惹起されていたのである。

なお、このような構造の電気化学的素子においては、よく知られているように電気化学的セルを構成する第一および第二の電極4、6間に外部の直流電源32から所定の直流電流を流して、所定のイオンを該第一の電極4から第二の電極6に、あるいは第二の電極6から第一の電極4へ移動せしめ、これにより、被測定ガス存在空間から平坦空間16内を拡散して、第一の電極4に到達する前記イオンとして移動する成分の気体、或いは該成分の化学反応を惹起する気体の濃度が、通常の方法に従って電流計34および電位差計36を用いて検出されることとなる。

また、このような電気化学的素子を製造するに

等を行なった後、焼き付けて、サーメット電極とするか、或いはメッキ、スパッタリング、CVD、水溶液の熱分解等により、目的とする電極が形成されることとなる。

また、第5図乃至第7図には、上例のものとは異なる構造の電気化学的素子の一例が明らかにされている。そこにおいて、かかる電気化学的素子は、二つの電気化学的セル、すなわち電気化学的ポンプセル40と電気化学的センサセル42及びヒータ層20が積層されて構成されており、そして電気化学的ポンプセル40と電気化学的センサセル42との間に介装せしめられたスペーサ部材44によって、該スペーサ部材44の切欠孔46部位に所定の細隙な平坦空間48(第6図参照)が形成せしめられるようになっている。

より具体的には、かかる電気化学的素子は、その積層方向に貫通するガス導入孔50が設けられており、前記電気化学的ポンプセル40は、かかるガス導入孔50を挟むように分割せしめられた内側ポンプ電極52と、外側ポンプ電極54と、

際しては、よく知られているように、グリーンシート積層法や印刷法、更には接合法等が適宜に採用されることとなるが、その際固体電解質基板2の平坦空間規定面26と蓋部材14の平坦空間規定面28とを橋絡するセラミック部材30が形成されるように、該セラミック部材30の原料がスクリーン印刷等の手法によって印刷され、そして一体焼成せしめられることによって、目的とするセラミック部材30が形成されるのである。

さらに、本発明において、かかる電気化学的素子を構成する電気化学的セルの固体電解質基板2としては、酸素イオン伝導体であるジルコニア磁器、 $\text{BaO}$ 、 $-\text{Y}_2\text{O}_3$ 系固溶体等の他、プロトン伝導体である $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 、ハロゲンイオン伝導体である $\text{CaF}_2$ 等が用いられ、また電極4、6としては、白金、ロジウム、パラジウム、金、ニッケル等の金属、或いは酸化錫等の導電性化合物を用いることができ、その適用法としては、セラミックス粉末と共に、スラリー状として塗布、スクリーン印刷、スプレーかけ

それらポンプ電極52、54が両側の面に一体的に設けられた固体電解質基板56とを含んで、構成されている。なお、この電気化学的ポンプセル40の外側ポンプ電極54上には、前例と同様に電極保護層としての多孔質セラミック層58が設けられている。

また、電気化学的センサセル42は、それぞれ固体電解質からなる板状の空気通路形成部材60、62及び64と、ポンプセル40側の空気通路形成部材60上に、そのガス導入孔50を挟んで分割して設けられ、且つ平坦空間48に露呈せしめられる測定電極66と、ヒータ層20側の空気通路形成部材60、62及び64の重ね合せによって形成される空気通路70に露呈せしめられた基準電極68とから構成されている。なお、空気通路70は電気化学的素子の端部において開口せしめられており、その開口部を通じて、大気に連通せしめられるようになっている。

そして、かかる電気化学的素子において、スベ

ーサ部材44の切欠孔46によって、電気化学的ポンプセル40と電気化学的センサセル42との間に形成される、内部空所としての平坦空間48内には、ガス導入孔50に対するその入口部付近において、換言すれば内側ポンプ電極52や測定電極66が存在しない領域(2)において、平坦空間48の厚さと同一若しくはそれよりもやや大きな大きさの粒子径を有する、固体電解質からなるセラミック粒子72が適数個散在せしめられており、この複数のセラミック粒子72によって、平坦空間48を形成する上下の固体電解質基板56(一方の平坦空間規定面)と、空気通路形成部材60(他方の平坦空間規定面)とを橋絡せしめ、以て平坦空間48の厚みを規定しているのである。換言すれば、適数個のセラミック粒子72が平坦空間48に存在して、上下の固体電解質基板56と空気通路形成部材60とを橋絡せしめることによって、焼成時における平坦空間48の厚みの変化が効果的に抑制され得て、その厚みを所定の値に効果的に保持することができるのである。

流の電流量に比例した割合において、酸素(測定成分)を固体電解質基板56を通じて移動せしめ、平坦空間48内の被測定ガス中の酸素濃度を変化せしめる。そして、一方では、センサセル42における異なる雰囲気へ晒される測定電極66と基準電極68との間に惹起される起電力が、それらのリード部を介して接続せしめられた外部の電圧計によって測定され、このポンプセル40に流される電流値とセンサセル42で発生する起電力に基づいて、平坦空間48内に導かれる被測定ガス中の測定成分が検出されることとなるのである。

また、第8図及び第9図には、セラミック支持部材としてのセラミック粒子72に代わる他の例が示されている。すなわち、第8図は、電極52、56の存在しない平坦空間48の領域(2)において、所定距離隔てて柱状のセラミック体74が配置されて、このセラミック体74にて、上下の固体電解質基板56と空気通路形成部材60とが橋絡せしめられており、また同様に、第9図においては、帯状のセラミック部材76が所定間隔で

従って、かかる構造の電気化学的素子にあっては、かかる素子を貫通するガス導入孔50を通じて導かれる外部の被測定ガスが、該導入孔50に対して開口する平坦空間48の入口部から、該平坦空間48内に導き入れられ、その入口から所定距離:2控えて配置せしめられた内側ポンプ電極52や測定電極66に接触せしめられることとなるが、かかる平坦空間48の厚みは、セラミック粒子72の存在によって所定の値に保持されているところから、被測定ガスは目的とする拡散抵抗値の下に平坦空間48の奥部に導き入れられることとなるのである。これによって、所定の被測定ガスに対する素子の検出値のばらつきを効果的に抑制せしめ得ることとなったのである。

なお、このような構造の電気化学的素子を用いて、被測定ガスを測定するに際しては、ポンプセル40におけるそれぞれの電極52、54に所定の直流電源を接続して、それら内側および外側ポンプ電極52、54の間に所定の直流電流を流すことによって、よく知られているように、その直

設けられ、このセラミック部材76にて橋絡せしめられているのである。このような柱状のセラミック体74や帯状のセラミック部材76にても、平坦空間48の変形を効果的に阻止することができ、それによって、かかる平坦空間48の拡散抵抗値を所定の値に保持することが可能である。

さらに、第10図乃至第12図には、本発明に従う電気化学的素子の他の具体例が示されているが、それは上記第5図に示された具体例と同様に、電気化学的ポンプセル40と電気化学的センサセル42とヒータ層20とが積層されて構成されたものであり、また平坦空間48も、スぺーサ部材44がポンプセル40とセンサセル42の間に介装せしめられることによって、かかるスぺーサ部材44の円形の切欠孔46の部分に形成されることとなるが、本実施例においては、ポンプセル40の内側ポンプ電極52及びセンサセル42の測定電極66を保護するために、アルミナ等からなる多孔質セラミックス層78及び80がそれぞれ設けられているところに、前例とは異なる特徴を

有している。それ故、内側ポンプ電極52は、多孔質セラミックス層78を介して、平坦空間48に実質的に露呈せしめられ、また測定電極66も多孔質セラミックス層80を介して、平坦空間48に実質的に露呈せしめられるようになっているのである。なお、本実施例においては、ガス導入孔50が円形孔とされているところから、ポンプセル40の内側ポンプ電極52、外側ポンプ電極54やセンサセル42の測定電極66は、ドーナツ状のリング電極とされている。

そして、内側ポンプ電極52を保護する多孔質セラミック層78と、測定電極66を保護する多孔質セラミック層80との間に形成される内部空所、すなわちガス導入孔50に連通する細隙な平坦空間48内には、その平坦面の全面に亘って、所定の粒子径のセラミック粒子72が多数散在せしめられており、それら多数のセラミック粒子72によって、該平坦空間48の厚さが所定の値に規定せしめられて、かかる平坦空間48がガス導入孔50を通じて導かれる被測定ガスに対して所

定の拡散抵抗を有するように構成されているのである。

なお、ガス導入孔50を通じて導かれる被測定ガスは、散在するセラミック粒子72の間を通過して、平坦空間48の奥部に位置する内側ポンプ電極52や測定電極66に所定の拡散抵抗の下に導かれることとなるのである。また、このように平坦空間48内に位置せしめられて、上下の多孔質セラミック層78及び80を橋絡するセラミック粒子72は、それら多孔質セラミック層78、80に対して一体的に焼結、結合せしめられることが望ましく、それによってそれらセラミック層78、80を有利に橋絡せしめ得て、かかる平坦空間48の変形が効果的に抑制せしめられ得るのであり、そのために、かかるセラミック粒子72は、多孔質セラミック層78や80と同一の材質の材料が用いられることとなる。また、このセラミック粒子72としては、平坦空間48の目的とする厚さと同一若しくはそれよりもやや大きな大きさの粒子径のものが、好適に用いられることとなる。

また、第13図には、前例と同様な円環形状の平坦空間48内に円形のガス導入孔50から放射状に延びる帯状のセラミック部材76が所定の位相差を以て配置せしめられた例が示されている。この例においては、セラミック部材76は、平坦空間48の最奥部の電極66配設部位まで延び、かかる電極66内に入り込んでいるが、電極66には切欠部82が設けられて、電極66上にセラミック部材76が位置しないようになっている。また、この例においては、セラミック部材76はガス導入孔50から放射状に延びているが、ガス導入孔50から所定の距離控えて延びてもよい。

このように、本発明にあっては、電気化学的素子の内部に形成される、内部空所としての平坦空間(16、48)内に、所定のセラミック支持部材、例えばセラミック部材30や76、セラミック粒子72、セラミック体74を配設して、該平坦空間の両側の面を橋絡せしめ、以て平坦空間の厚みを規定するようにしたものであるが、このようなセラミックス支持部材に代えて、平坦空間内

に所定の拡散抵抗を有する多孔質層を充填する構成を採用することも考えられる。

しかしながら、この多孔質層を平坦空間内に充填する構成には、多孔質層が存在する部分の電極、特に平坦空間奥部に位置する電極に接する固体電解質に対して被測定ガスの供給が不十分となる問題が惹起され易く、これによってかかる固体電解質が電気分解により劣化する問題があり、また多孔質層内において、被測定ガスの濃度分布が生じて、検出精度が低下する等の問題を内在しているのである。

これに対して、本発明に従ってセラミック支持部材を平坦空間内に配置せしめる場合にあっては、多孔質層を設けた場合とは異なり、セラミック支持部材間に空間が存在するために、平坦空間の空間容積が十分に確保され得て、該平坦空間の電極配設部位において被測定ガスの濃度分布が生ずるようなことはないのである。また、第13図に示されるように、セラミック支持部材が存在する部分の電極を省略しておけば、被測定ガスの供給不



十分による電極に接する固体電解質部分の劣化を回避しつつ、平坦空間の厚みを効果的に規定することができるのであり、更に電極の存在する部分にセラミック支持部材が位置していても、第10図乃至第12図に示される如く、セラミック支持部材としてセラミック粒子を用いるようにすれば、かかるセラミック粒子の粒子径は平坦空間の厚み程度であるところから、実質的に被測定ガスが遮断されることがなく、固体電解質が劣化することはないのであり、更に電極上に多孔質保護層が存在する場合にあっては、被測定ガスの遮断はおきず、従って固体電解質が劣化することもないのである。

ところで、かくの如き本発明に従う電気化学的素子を製造するに際しては、固体電解質のセル基板の生糸地上に、スクリーン印刷手法にて電極やそのリード部、更にはスペーサ部材、多孔質保護層等をそれぞれ印刷せしめ、適宜の構造のセル層となした後、別途に形成された他のセル層やグリーンシートと重ね合わせ、またヒータ層と重ね合

形成部位の少なくとも一部に、前記消失層に代えて、或いはそれと共に、スクリーン印刷せしめた後、焼成を行なうことにより、該ペースト中の充填材を消失せしめて、該平坦空間の少なくとも一部を形成すると共に、前記セラミック粒子にて構成された実質的に平坦空間の入口からその奥部に至るまでの該平坦空間の厚みを規定する前記セラミック支持部材を形成するようにした手法が、好適に採用されることとなる。

なお、その際、セラミック粒子としては、相対向する平坦空間規定面を形成する層(56, 60, 78, 80)を構成するセラミック材料の焼結温度に比べて、より低温で、それら二つの平坦空間規定面を橋絡せしめるものが、好適に用いられることとなる。また、かかるセラミック粒子の粒子サイズ(粒子径)としては、平坦空間の厚みと略同一(厚みと同一であるばかりでなく、それよりもやや大きなものを含む)である大きさものが選択されるものとなる。

以上本発明に従う電気化学的素子の幾つかの具

わせて、目的とする電気化学的素子構造の積層物を形成せしめた後、全体を焼結、一体化せしめる等の公知の手法が、適宜に採用されることとなる。

なお、この積層に際して、平坦空間形成部分には、焼成によって消失する適当な材料、例えばカーボン、紙、昇華性物質、熱硬化性樹脂等の物質からなる消失層が必要に応じて存在せしめられ、目的とする平坦空間が焼成によって形成されることとなるが、このような消失層に代えて、或いは該消失層と共に、本発明に従うセラミック支持部材を形成するためのセラミックペーストがスクリーン印刷せしめられ、そして焼成されることによって、目的とするセラミック支持部材が平坦空間内に形成されることとなる。

特に、第5図～第7図や第10図～第12図に示される如き、セラミック粒子72を平坦空間48内に散在せしめる場合にあっては、上記の如き焼成によって消失する材料(充填材)と、所定のセラミック粒子とを用いて調製したスクリーン印刷用ペーストを用い、該ペーストを前記平坦空間

体例について説明してきたが、本発明の電気化学的素子は、上述のような例示の具体的構造のみに限定して解釈されるものでは決してなく、本発明は、その趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変形、修正、改良等を加えた形態において実施され得るものであって、本発明が、そのような実施形態のものをも含むものであることは言うまでもないところである。

また、本発明に係る電気化学的素子は、所定のリーン雰囲気又はリッチ雰囲気で運転される自動車エンジンの排ガスセンサとして、有利に用いられ得るものであるが、また理論空燃比の状態で燃焼せしめられた排気ガス等の被測定ガスを測定するセンサ等の酸素センサにも、適用され得るものであり、更には気体中の酸素以外の窒素、炭酸ガス、水素等の電極反応に関与する成分の検出器、或いは制御器等にも適用される他、プロトン導電体を用いた湿度センサ等のセンサにも、本発明は好適に適用されるものである。

さらに、本発明に従う電気化学的素子の製造例

を、以下に幾つか示すが、本発明が、またそのような製造例によって限定的に解釈されるものでないことも、言うまでもないところである。

#### 実施例 1

第10～12図に示される電気化学的素子を得るために、 $ZrO_2$  97モル%、 $Y_2O_3$  3モル%よりなる粉末100重量部に対して、粘土1重量部、ポリビニルブチラール10重量部、フタル酸ジオクチル5重量部を加え、更に溶剤としてトリクロルエチレン100重量部を用いて、スラリーを調製し、ドクターブレード法により、第10図に示される固体電解質基板56、空気通路形成部材62および64を与える、厚さ0.6mmの板状固体電解質板3枚を成形した。

次いで、かかる3枚の固体電解質板の表面に、それぞれ白金粉末90重量%及び $ZrO_2$  粉末10重量%よりなる混合物に対して、ポリビニルブチラール8重量%及びブチルカルビトール40重量%を加えたペーストを用い、スクリーン印刷法により電極52、54、66、68を図示の如く

印刷した。

また、 $Al_2O_3$  98重量%、 $SiO_2$  1.5重量%、 $CaO$  0.5重量%からなる粉末混合物に対して、ポリビニルブチラール10重量%、セバチン酸ジブチル5重量%及びブチルカルビトール40重量%を加えてなるペーストを用いて、スクリーン印刷法により、多孔質セラミック層58、78、80及び絶縁層24を、各固体電解質板の上に、図示の如く印刷した。

更に、白金粉末80重量%、 $Al_2O_3$  粉末20重量%よりなる粉末混合物に対して、エチルセルロース8重量%及びブチルカルビトールアセテート40重量%を加えたペーストを用いて、スクリーン印刷法により、かかる絶縁層24の上に、スクリーン印刷法によりヒータエレメント22を図示の如く印刷せしめ、更にその上に、 $ZrO_2$  79モル%、 $Nb_2O_5$  11モル%、 $Y_2O_3$  10モル%よりなる粉末混合物に対して、ポリビニルブチラール80重量%、セバチン酸ジブチル3重量%、ブチルカルビトール40重量%を加えて

なるペーストを用いて、スクリーン印刷法により、セラミック層25を形成した。また、かかるセラミック層25を形成したペーストを用いて多孔質セラミック層80の上に、スペーサ部材44をスクリーン印刷法により、図に示されるように形成した。

次いで、このようにして形成された多孔質保護層80の上に、 $Al_2O_3$  98重量%、 $SiO_2$  1.5重量%、 $CaO$  0.5重量%からなる混合粉末を分級して、粉末粒子径を8 $\mu m$ 乃至12 $\mu m$ とした粉末30重量%、及び炭素粉末70重量%からなる混合物に対して、ポリビニルブチラール12重量%、セバチン酸ジブチル3重量%及びブチルカルビトール40重量%を加えて、調製したペーストを用いて、平坦空間形成部位46に、焼成後第12図に示されるセラミック粒子（セラミック支持部材）72を与える印刷層を形成した。

そして、このように、それぞれ所定の印刷が施された3種の固体電解質板を、図示の如く重ね合わせて、加熱、加圧することにより、一体の積層

体とした後、1400℃の温度で焼成することにより、第12図に示されるようなセラミック粒子72を平坦空間48内に有する酸素センサ素子（電気化学的素子）を得た。

このようにして得られた酸素センサ素子のポンプ電極52、54間に直流電源；測定電極66、基準電極68間に電圧計；ヒータエレメント22に直流電源をそれぞれ接続し、ヒータエレメント22に12Vの電圧を印加せしめて、酸素センサを加熱した状態において、大気中で、センサセル42に発生する起電力が0.2Vになる時に、ポンプセル40に流れる電流を、10個の酸素センサ素子について測定した。

その結果、かかる電流は12 $\pm$ 1mAとなり、従来のセラミック支持部材72を有しない酸素センサの場合に得られた14 $\pm$ 6mAに比べて、ばらつきの小さいものとなり、本発明に従うセラミック支持部材（72）の優れた効果が確認された。

#### 実施例 2

第5図乃至第7図に示される如き電気化学的素

子を製造するために、実施例1で用いた板状固体電解質と同様な板状固体電解質を第5図に示されるように成形し、基板56及び空気通路形成部材60、62、64を与える、4枚の固体電解質板を得た。

次いで、3枚の固体電解質板(56、62、64)の表面に、実施例1で用いた電極用ペーストを使用して、電極52、54、66、68をそれぞれ図に示されるように、スクリーン印刷法に形成した。また、かかる電極54を形成した固体電解質板56及び電極68を形成した固体電解質板64の反対側の面に、実施例1で用いた保護層用ペーストを使って、多孔質セラミック層58および絶縁層24を、スクリーン印刷法により形成した。更に、かかる絶縁層24の上に、及び電極66を設けた固体電解質板60の上に、実施例1で用いたヒータ用ペースト、セラミック層用ペーストを使って、ヒータエレメント22、セラミック層25及びスペーサ部材44を、スクリーン印刷法により、それぞれ図に示される如く形成した。

図のVI-VI線のところで切断し、平坦空間部分を観察した結果、第6図に示される如く、平坦空間48はその入口部からその奥部に渡って、略一定の厚みの平坦空間であることが認められ、またセラミック支持部材としてのセラミック粒子72と、固体電解質基板56及び空気通路形成部材60とが焼結していることが観察された。一方、従来のセラミック支持部材を用いない素子にあっては、平坦空間入口部が開いたり、或いは逆に閉じたりするといったことが観察された。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る電気化学的素子の一つである酸素センサの一例におけるセンサ素子部分の展開構造を示す斜視説明図であり、第2図(a)及び第3図(a)はそれぞれ第1図におけるII-II断面及びIII-III断面における要部拡大説明図であり、第4図は第3図(a)におけるIV-IV断面要部説明図である。第2図(b)及び第3図(b)は、それぞれ従来の電気化学的素子の状態を示す第2図(a)及び第3図(a)に相当する要部

次いで、ZrO<sub>2</sub> 97モル%及びY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3モル%よりなる混合粉末100重量部に対して、粘度3重量部を加えた粉末を分級して、粉末粒子径を8μm~12μmとし、この粉末5重量%と平均粒子径が3μmのベークライト粉末95重量%からなる混合物に対して、ポリビニルブチラール15重量%、セバチン酸ジブチル7重量%、ブチルカルビトール40重量%を加えて調製したペーストを用いて、焼成にて第7図のセラミック粒子72配列を与える印刷層を、スクリーン印刷法により形成した。

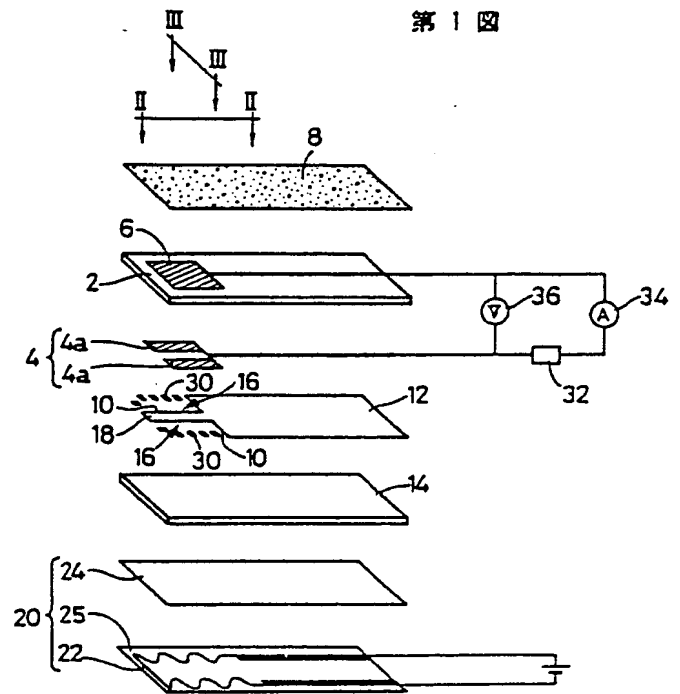
そして、このようにして得られた4種類の固体電解質板を、図に示される如き積層形態となるように重ね合わせて、加熱、加圧せしめることにより、一体の積層体とした後、1400℃の温度で焼成し、第7図に示されるようなセラミック支持部材としてのセラミック粒子72を平坦空間48の入口部付近に配置した酸素センサ素子(電気化学的素子)を製造した。

このようにした得られた酸素センサ素子を第5

断面図である。第5図は本発明に従う電気化学的素子の他の例を示す第1図に対応する展開図であり、第6図は第5図におけるVI-VI断面の要部拡大説明図であり、第7図は第6図におけるVII-VII断面説明図であり、第8図及び第9図はそれぞれセラミック支持部材の他の例を示す第7図におけるA部拡大説明図である。第10図は本発明に従う電気化学的素子の更に異なる例を示す第1図に対応する展開図であり、第11図は第10図におけるXI-XI断面の要部拡大説明図であり、第12図は第11図におけるXII-XII断面の要部説明図であり、第13図はセラミック支持部材の他の例を示す第12図に対応する図である。

- 2: 固体電解質基板      4: 第一の電極
- 6: 第二の電極
- 8, 58, 78, 80: 多孔質セラミック層
- 12, 44: スペーサ部材
- 14: 蓋部材
- 16, 48: 平坦空間
- 20: ヒータ層

第1図



- 26, 28: 平坦空間規定面  
 30, 76: セラミック部材  
 40: 電気化学的ポンプセル  
 42: 電気化学的センサセル  
 50: ガス導入孔  
 52: 内側ポンプ電極  
 54: 外側ポンプ電極  
 60, 62, 64: 空気通路形成部材  
 66: 測定電極      68: 基準電極  
 70: 空気通路      72: セラミック粒子  
 74: セラミック体

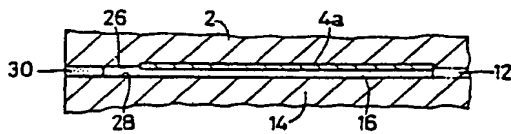
出願人 日本碍子株式会社

代理人 弁理士 中 島 三千雄

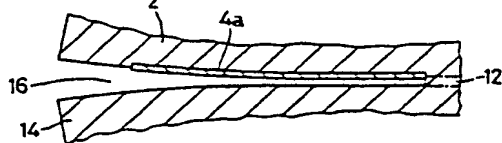
(ほか2名)



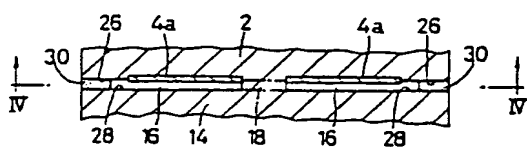
第2図(a)



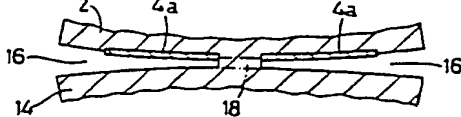
第2図(b)



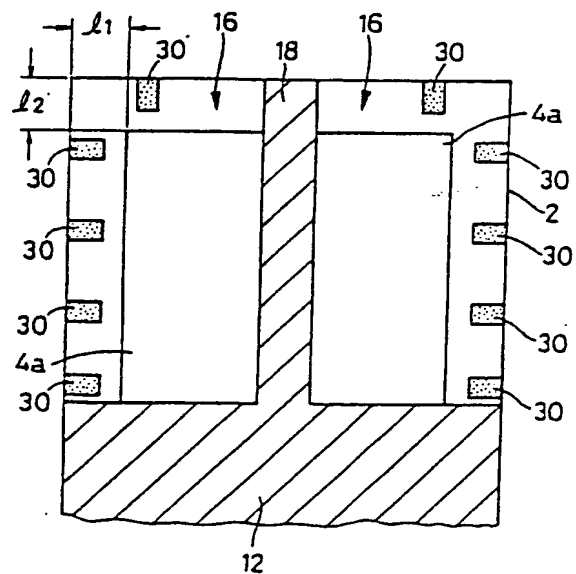
第3図(a)



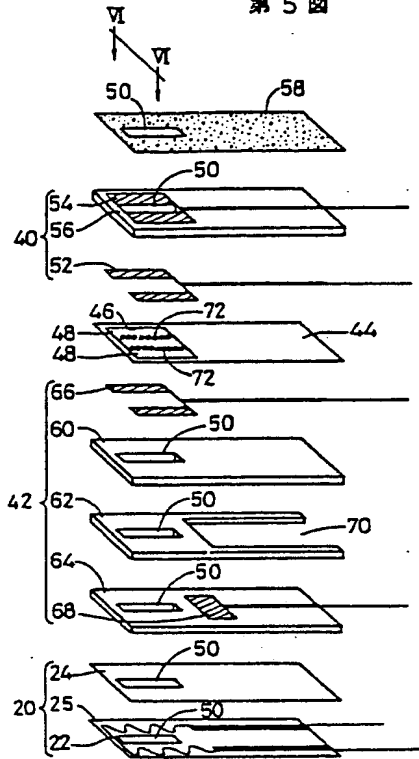
第3図(b)



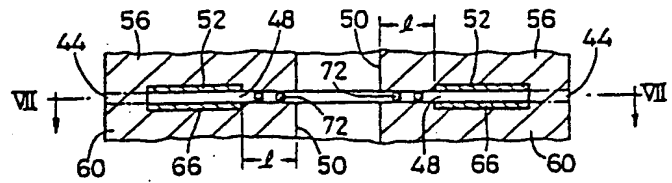
第4図



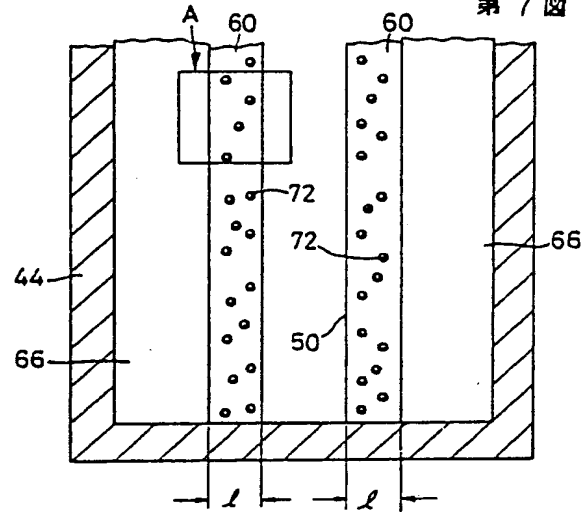
第 5 圖



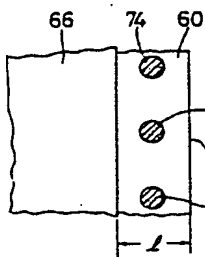
第 6 圖



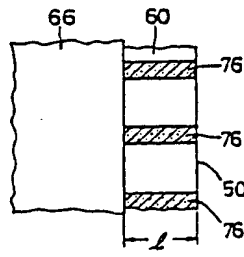
第 7 圖



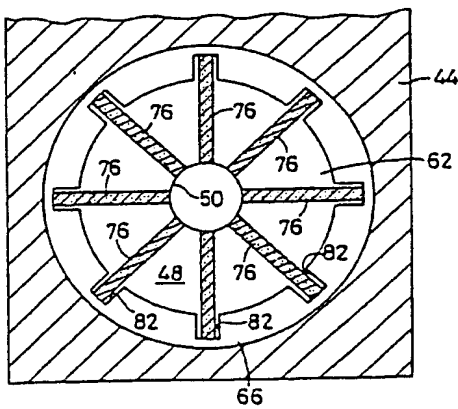
第 8 圖



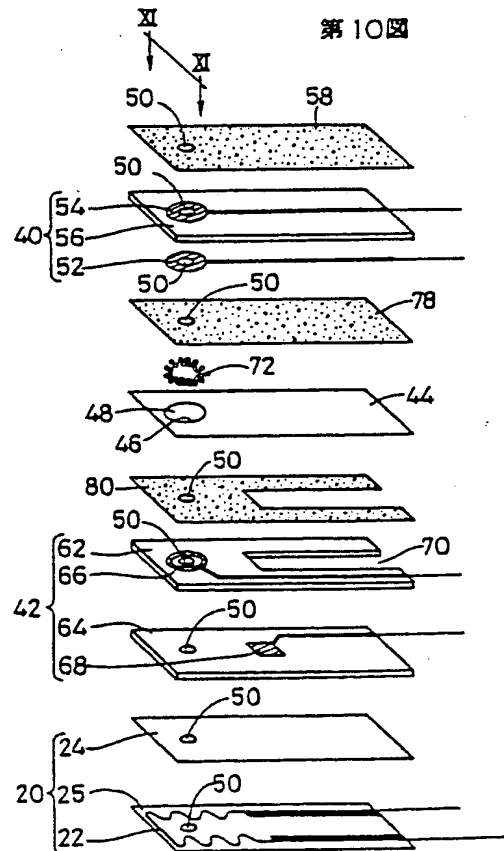
第 9 圖



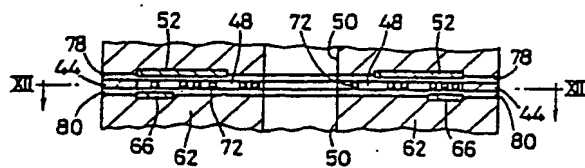
第 13 圖



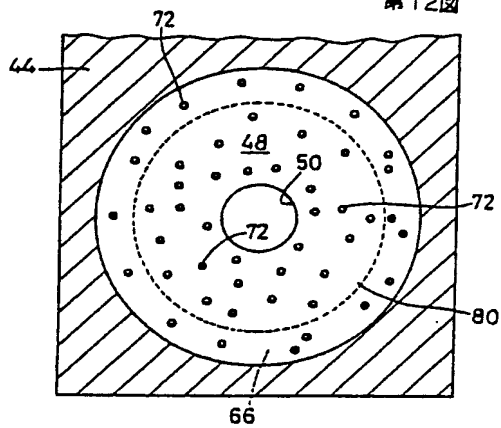
第 10 圖



第11圖



第12圖



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**